Über

die Einwirkung von Benzylamin

auf

chlorierte Phosphorverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Josef Schroembgens

aus Kaldenkirchen.

ACAD. MED. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0065

Referent: Herr Prof. **Michaelis.**

Einleitung.

Bei den ausgedehnten Untersuchungen von Michaelis und dessen Schülern über die organischen Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff hat sich ergeben, dass sich die Reste der primären und sekundären Amine leicht in das Phosphoroxychlorid, sowie Phosphorsulfochlorid und zum Teil auch in das Phosphortrichlorid einführen lassen. So erhielt Schulz das primäre und sekundäre Oxychlorphosphin des Anilins: $C_6H_5NHPOCl_2$ und $(C_6H_5NH)_2POCl$; Werner und Gmeiner die Oxychlorphosphine der sekundären aliphatischen Amine z. B. $(C_2H_5)_2NPOCl_2$ und des Piperidins: $C_5H_{10}NPOCl_2$; Danziger und Ottens erhielten Oxychlorphosphine der gemischt-aromatisch aliphatischen Amine, z. B. des Methylanilins: $C_6H_5NCH_3POCl_2$ und Äthylanilins: $C_6H_5NC_2H_5POCl_2$. Auch stellten sie das N-Chlorphosphin $C_6H_5NCH_3PCl_2$ dar. Schallhorn erhielt die N-Chlorphosphine sekundärer aliphatischer Amine, z. B. das Diäthylaminchlorphosphin $(C_2H_5)_2NPCl_2$ und das Diisobutylaminchlorphosphin $(C_4H_9)_2NPCl_2$ u. s. w. Hülsberg untersuchte eingehend die N-Sulfochlorphosphine der aliphatisch-sekundären Amine. So stellte er dar:

Diäthylaminsulfochlorphosphin:

$(C_2H_5)_2NPSCl_2$,

Dipropylaminsulfochlorphosphin:

$(C_3H_7)_2NPSCl_2$ etc.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiete sind nun bei Weitem noch nicht abgeschlossen, sondern es lassen sich noch zahlreiche recht interessante Körper dieser Klasse beifügen. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich mich mit der Einwirkung des Benzylamin auf chlorierte Phosphorverbindungen beschäftigt. Es lag die Vermutung nahe, dass das Benzylamin oder Phenylmethylamin, als aliphatisches Amin mit einem aromatischen Reste verbunden, in manchen Fällen anders reagieren werde, wie die rein aliphatischen oder rein aromatischen Amine. Dies hat sich denn auch im Verlaufe meiner Versuche in manchen Fällen bestätigt. Während z. B. von Michaelis und G. Schulze[1]) gezeigt wurde, dass sich durch Erhitzen von salzsaurem Anilin resp. salzsaurem Toluidin mit der entsprechenden Menge Phosphoroxychlorid die primären N-Oxychlorphosphine: $C_6H_5NHPOCl_2$ und $C_6H_4CH_3NHPOCl_2$ bildeten, und alle anderen bisher dargestellten primären aromatischen N-Oxychlorphosphine sich in dieser Weise darstellen liessen, so wirkt salzsaures Benzylamin auf Phosphoroxychlorid resp. Phosphorsulfochlorid zunächst gar nicht ein. Erst bei mehrstündigem Erhitzen unter Zusatz von Xylol wird das salzsaure Benzylamin von Phosphoroxychlorid resp. Phosphorsulfochlorid in der Weise angegriffen, dass eine vollständige Verkohlung bezw. die Bildung schwarzer harziger Massen eintritt. Während die primären N-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine schöne, krystallinische Körper darstellen, sind die primären Verbindungen des Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid mit Benzylamin ölige, dicke, gelbliche Flüssigkeiten, die sich nicht einmal im Vakuum destillieren lassen und deren Existenz nur durch Überführung in die krystallinische tertiäre Verbindung genau nachgewiesen werden konnte. Von den primären N-Oxychlorphosphinen der aliphatischen

[1]) Ber. 26, 2937.

Amine sind die primären Verbindungen des Phosphoroxychlorid resp. Phosphorsulfochlorid mit Benzylamin wesentlich dadurch verschieden, dass die primären N-Oxychlorphosphine der aliphatischen Amine Flüssigkeiten darstellen, die sich zumeist im Vakuum destillieren lassen. Das primäre N-Oxychlorphosphin resp. N-Sulfochlorphosphin entsteht durch direkte Einwirkung von freiem Benzylamin auf die entsprechende Menge Phosphoroxychlorid resp. Phosphorsulfochlorid neben der tertiären Verbindung. Lässt man dagegen freies Anilin resp. Toluidin auf die entsprechende Menge Phosphoroxychlorid einwirken, so entsteht stets nur die tertiäre Verbindung und in geringer Menge die sekundäre, aber niemals die primäre, wie dies bei Benzylamin der Fall ist. Bei der Darstellung primärer N-Oxychlorphosphine aliphatischer Amine entstehen diese gewöhnlich allein, ohne dass sich, wie beim Benzylamin, noch die tertiäre Verbindung bildet. Ein wesentlich anderes chemisches Verhalten zeigt weiterhin die von mir dargestellte Phosphoniumverbindung:

$(C_6H_5CH_2NH)_4PCl$, das Tetrabenzylaminphosphoniumchlorid, wie die von Michaelis und Kuhlmann[1]) in ähnlicher Weise dargestellte Phosphoniumverbindung: $C_7H_7(C_6H_5NH)_3PCl$, das Tolyltrianilphosphoniumchlorid.

Während sich beim Tolyltrianilphosphoniumchlorid das Chlor vermittelst alkoholischer Kalilauge durch eine Hydroxylgruppe substituieren lässt, so dass das Hydroxyd entsteht, findet beim Tetrabenzylaminphosphoniumchlorid durch eine gleiche Behandlung mit alkoholischer Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd eine sehr interessante, eigenartige Umlagerung statt, und zwar geht das Tetrabenzylaminphosphoniumchlorid in Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd und freies Benzylamin über, wobei das Chloratom sich mit dem Kalium der Kalilauge zu Chlorkalium vereinigt.

Das Ausgangsmaterial, Benzylamin, stellte ich mir zum

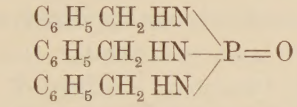
---

[1]) Ber. 28, 2213.

Teil selbst dar, zum Teil bezog ich dasselbe käuflich, da die Darstellung im Kleinen zu geringe Ausbeuten lieferte. Es bildet sich eben stets bei der Darstellung eine zu grosse Menge von Di- und Tribenzylamin. Bei den Versuchen, die ich mit Benzylamin angestellt habe, erhielt ich immer salzsaures Benzylamin als Nebenprodukt, woraus ich vermittelst Kalihydrat das freie Benzylamin zurückgewann. Bei den Versuchen, die ich mit Benzylamin anstellte, liess ich dasselbe in verschiedenen Mengenverhältnissen einwirken auf Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, Äthoxylphosphorchlorür, sowie Phenyl- und Diphenylphosphorsäurechlorid und Phenylsulfophosphorsäurechlorid.

Experimenteller Teil.

Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd.



Im Verhältnisse von sechs Molekülen Benzylamin zu einem Molekül Phosphoroxychlorid brachte ich eine entsprechende Menge Benzylamin, in wasserfreiem Benzol gelöst, mit Phosphoroxychlorid in einem Erlenmeyer-Kolben zusammen, der mit einem doppelt durchbohrten Gummikorken verschlossen war. Dieser Gummikorken war einerseits mit einem Tropftrichter, andererseits mit einem gebogenen Glasrohre, an das sich ein Chlorcalciumrohr anschloss, versehen. Der Tropftrichter wurde oben ebenfalls mit einem Chlorcalciumrohre verschlossen. Dann stellte ich den Erlenmeyer-Kolben, der die Benzylaminlösung enthielt, in Eiswasser und liess nun aus dem Tropftrichter langsam und unter steter vorsichtiger Bewegung des Kolbens die entsprechende Menge Phosphoroxychlorid allmählich zufliessen. Es entstand hierbei zunächst unter Zischen eine lehhafte Reaktion, die gegen Ende schwächer wurde. Nachdem das Phosphoroxychlorid vollständig zugeflossen war, wurde die Reaktion dadurch beendet, dass ich am Rückflusskühler im Ölbade während drei Stunden so stark erhitzte, dass das Benzol in lebhaftem Sieden verblieb. Hierauf wurde das im Benzol gelöste

Reaktionsprodukt von dem nebenher gebildeten salzsauren Benzylamin durch Absaugen getrennt und das auf der Saugplatte zurückgebliebene salzsaure Benzylamin mehrmals mit wasserfreiem Benzol genügend ausgewaschen. Die Benzollösung wurde dann durch Abdestillieren des überschüssigen Benzols bis zu einer gewissen Konzentration eingedampft und nun heiss bei Seite gestellt. Beim Erkalten schieden sich in grosser Menge seidenglänzende, lange Nadeln aus. Diese krystallisierte ich nochmals aus heissem Alkohol um und brachte sie dann auf Thonplatten in den Exsikkator. Nachdem sie vollständig trocken waren, ging ich zunächst zur qualitativen Analyse über. Der Körper zeigte sich vollständig frei von Chlor und enthielt Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, der sich bei der quantitativen Analyse aus der Differenz ergab.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

0,1760 g Substanz gaben 0,444 g CO_2
0,1760 g „ „ 0,1089 g H_2O
0,2900 g „ „ 0,0922 g $Mg_2P_2O_7$
0,1430 g „ „ 14,5 ccm feuchten N
bei 757 mm Barom. und 18 °.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,04 %	68,75 %
H = 6,6 %	6,9 %
N = 11,50 %	11,60 %
P = 8,50 %	8,9 %

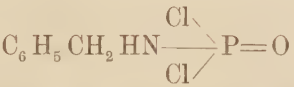
Der chemische Prozess ist folgender:

$$(C_6H_5CH_2NH_2)_6 + POCl_3 =$$
$$C_6H_5CH_2HN\diagdown$$
$$C_6H_5CH_2HN\text{—}P:O + 3\,(C_6H_5CH_2NH_3Cl).$$
$$C_6H_5CH_2HN\diagup$$

Dieser Körper stellt seidenglänzende, lange Nadeln dar, die sich nicht in Wasser lösen, wohl aber in allen organischen Lösungsmitteln. Er schmilzt bei 98 ° C. und wird weder durch kochendes Wasser zersetzt, noch durch

Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure. Mit Kupferoxyd in einem Glasröhrchen erhitzt, bildet er reichlich Benzaldehyd, welches ich an dem charakteristischen Geruch erkannte, dann aber auch mit Phenylhydrazin als Benzaldehyd-Phenylhydrazon nachwies. Bei der Darstellung dieser Verbindung kann man sich nicht statt wasserfreien Benzols wasserfreien Äthers bedienen, weil sonst die Temperatur der Flüssigkeit nicht hoch genug steigt und dann nur eine partielle Substituierung des Chlors durch Benzylamin vor sich geht. Die analoge Phenylverbindung wurde von Schiff[1]) dargestellt und nachher von Michaelis und von Soden näher untersucht.

Monobenzylamin-N-Oxychlorphosphin.



Um festzustellen, wie Benzylamin auf Phosphoroxychlorid im Verhältnis von zwei Molekulargewichten des ersteren auf ein Molekulargewicht des letzteren einwirkt, löste ich 7 g Phosphoroxychlorid in einem Erlenmeyer-Kolben in wasserfreiem Äther auf und liess in derselben Weise, wie bei Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd angegeben, die entsprechende Menge Benzylamin zutropfen. Dann erhitzte ich etwa zwei Stunden im Ölbade am Rückflusskühler, sodass der Äther im Sieden verblieb. Die ätherische Lösung trennte ich durch Absaugen von dem salzsauren Benzylamin und brachte dann den Äther in einer runden Krystallisierschale im Exsikkator vollständig zur Verdunstung. Hierbei blieb eine dicke, ölartige Flüssigkeit zurück. Ausserdem schieden sich an den Wandungen der Krystallisierschale feine Nadeln aus. Diese untersuchte ich zuerst und fand sowohl durch den

1) Ann. 101, 302.

Schmelzpunkt, als durch die Elementaranalyse, dass das schon beschriebene Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd vorlag, welches sich neben der primären Verbindung in geringer Menge gebildet hatte. Da ich nun die von Krystallnadeln befreite ölartige Flüssigkeit weder im Vakuum destillieren, noch trotz aller Versuche zur Krystallisation bringen konnte, so blieb mir nichts anderes übrig, als eine Analyse der Substanz, so wie sie war, vorzunehmen, um so den Grad der Reinheit derselben festzustellen. Ich erhielt einigermassen annähernde Resultate, welche dafür sprachen, dass eine Verbindung von der Formel

$$C_6H_5CH_2HN - POCl_2$$

in ziemlich reinem Zustande vorlag, denn die Abweichungen der berechneten und gefundenen analytischen Zahlen bewegten sich innerhalb 1—2 %. Am wenigsten genau war die Chlorbestimmung, bei welcher die Differenz etwa 4 % betrug. Dies kommt daher, dass die Verbindung sich sehr leicht und schnell an feuchter Luft zersetzt.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

0,170 g	Substanz	gaben	0,2427 g CO_2,
0,170 g	„	„	0,0667 g H_2O,
0,253 g	„	„	0,2789 g A g Cl,
0,103 g	„	„	6,5 ccm feuchten N bei 20 ° und 762 mm,
0,366 g	„	„	0,1962 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 37,5 %	38,94 %
H = 3,57 %	4,35 %
Cl = 31,7 %	27,28 %
N = 6,25 %	7,28 %
P = 13,83 %	14,94 %

Der chemische Prozess ist folgender:

$$POCl_3 + 2\,C_6H_5CH_2NH_2 =$$
$$C_6H_5CH_2HN.POCl_2 + C_6H_5CH_2NH_3Cl.$$

Dieser Prozess verläuft, wie schon bemerkt, nicht ganz glatt, da sich in geringer Menge die tertiäre Verbindung bildet und zwar in Bezug auf ihre Molekulargewichte etwa im Verhältnis von 32 : 1, so dass sich also stets neben etwa 32 Molekülen der primären Verbindung 1 Molekül der tertiären bildet. Dies stellte ich in der Weise fest, dass ich nach Abdunsten der ätherischen Lösung ein gewogenes Quantum des Reaktionsgemisches, bestehend aus der primären und tertiären Verbindung, mit Wasser kochte. Hierbei zersetzte sich die primäre Verbindung vollständig zu Phosphorsäure, salzsaurem Benzylamin und Salzsäure, während die tertiäre Verbindung schmolz, ohne sich aber zu zersetzen. Nach dem Erkalten sammelte ich die wieder krystallinisch gewordene tertiäre Verbindung auf einem Filter, krystallisierte sie unter Vermeidung von Verlusten aus Äther um und wog nun wieder. Aus der Differenz der ersten und zweiten Wägung ging das Gewicht der primären Verbindung hervor. Diese beiden Gewichte nun ergeben das oben angeführte betreffende Molekular-Verhältnis. Da die Elementaranalyse keine genauen Zahlen geliefert hatte, so führte ich zum weiteren Beweise, dass die vorliegende Substanz in der That die primäre Verbindung darstellte, dieselbe durch vier Moleküle Benzylamin in die tertiäre Verbindung, das Tribenzylanim-N-Phosphinoxyd über, und zwar liess ich auf ein Molekül frisch bereiteten Monobenzylanim-N-Oxychlorphosphins, welches ich in wasserfreiem Benzol gelöst hatte, vier Moleküle Benzylamin einwirken und erhitzte wieder etwa zwei Stunden im Ölbade am Rückflusskühler, so dass das Benzol in stetem Sieden verblieb. Dann trennte ich durch Absaugen das Reaktionsprodukt vom salzsauren Benzylamin, destillierte bis zu einer gewissen Konzentration das Benzol ab und stellte die Lösung bei Seite. In der That erhielt ich beim Erkalten einen Krystallbrei, aus langen Nadeln bestehend, den ich aus Alkohol umkrystallisierte und auf Thonplatten trocknete. Der Schmelzpunkt lag

bei 98 ° C., und auch die Elementaranalyse ergab, dass sich wirklich das Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd gebildet hatte. Die Mutterlauge des Benzols liess ich im Schwefelsäure-Exsikkator vollständig eindunsten, und hier verblieb ein fast gänzlich reiner Krystallrückstand, der weder von öliger noch harziger Substanz besonders verunreinigt war. Dadurch hielt ich nun vollständig den Beweis für erbracht, dass sich ursprünglich das Monobenzylamin-N-Oxychlorphosphin neben geringen Mengen der tertiären Verbindung im fast reinen Zustande gebildet hatte, da ich, wie schon bemerkt, in dem Rückstande nur geringe Mengen harziger Körper nachweisen konnte. Das Monobenzylamin-N-Oxychlorphosphin hat einen unangenehm stechenden Geruch, löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln und lässt sich weder bei gewöhnlichem Drucke, noch im Vakuum destillieren. Mit Kupferoxyd gemischt und in einem Glasröhrchen erhitzt, entwickelt sich, wie bei allen von mir dargestellten Benzylaminderivaten, der Geruch nach Benzaldehyd.

Tribenzylamin-N-Phosphinsulfid.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN \end{matrix} \diagdown\!\diagup P{=}S.$$

Im Verhältnisse von sechs Molekülen Benzylamin zu einem Molekül Phosphorsulfochlorid brachte ich in einem Erlenmeyer-Kolben eine entsprechende Menge Benzylamin, in wasserfreiem Benzol gelöst, mit Phosphorsulfochlorid zusammen und zwar liess ich das letztere in der Weise zutropfen, wie bei der Darstellung des Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd das Phosphoroxychlorid. Auch hier erhitzte ich wieder im Ölbade am Rückflusskühler etwa zwei Stunden und entfernte durch Absaugen das salzsaure Benzylamin. Die Benzollösung brachte ich durch Abdestillieren zur nöthigen Konzentration und liess sie erkalten. Es schieden sich auch

hier zahlreiche lange Nadeln aus, die ich aus Alkohol umkrystallisierte und auf Thonplatten trocknete. Die qualitative Analyse ergab, dass in der Verbindung P, S, N, C und H aber kein Chlor enthalten war.

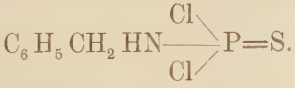
Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

0,235 g Substanz gaben 0,5694 g CO_2,
0,3057 g „ „ 0,0927 g $Mg_2P_2O_7$,
0,1935 g „ „ 18,7 ccm feuchten N bei 16 ° und 764 mm Barom.,
0,2403 g „ „ 0,1485 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,14 %	66,08 %
P = 8,15 %	8,44 %
N = 11,0 %	11,32 %
S = 8,41 %	8,50 %.

Das Tribenzylamin-N-Phosphinsulfid stellt schöne lange Nadeln dar, die bei 126 °—127 ° C. schmelzen. Sie werden weder von kochendem Wasser noch durch Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure zersetzt. Sie lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser. Bei längerem Stehen an der Luft werden sie infolge Oxydation gelblich rot.

Monobenzylamin-N-Sulfochlorphosphin.



Zwei Moleküle Benzylamin liess ich auf 1 Molekül Phosphorsulfochlorid in ätherischer Lösung in derselben Weise wie bei meinen früheren Versuchen einwirken. Die Reaktion verlief auch hier sehr lebhaft. Das ätherische Filtrat liess ich im Exsikkator durch Evakuierung verdunsten. Es schieden sich auch hier wieder, genau wie bei der analogen Verbindung mit Phosphoroxychlorid,

an den Wandungen Kryställchen ab, und eine dicke, gelbliche, ölige Flüssigkeit blieb zurück. Diese trennte ich von den Kryställchen und ging zuerst zur Untersuchung der Krystalle über. Dieselben bestätigten meine Vermutung und zeigten, dass sich auch hier nebenher in geringer Menge die tertiäre Verbindung $(C_6H_5CH_2HN)_3PS$ gebildet hatte. Die ölige Flüssigkeit versuchte ich nun im Vakuum zu destillieren, was jedoch unmöglich war, da sie sich bei einem Drucke von 12 mm und einer Temperatur von 90 ° unter Bildung von weissen Dämpfen zersetzte und bald vollständig verkohlte. Ich ging dann ebenso wie beim Monobenzylamin-N-Oxychlorphosphin zur Elementaranalyse des nicht weiter gereinigten Körpers über und fand, dass ich auch hier ein ziemlich reines primäres Chlorphosphin, das Monobenzylamin-N-Sulfochlorphosphin erhalten hatte.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

0,187 g Substanz gaben 0,2504 g CO_2,
0,1885 g „ „ 0,2122 g AgCl,
0,11 g „ „ 6,5 ccm feuchten N bei 762 mm mm und 20 °,
0,306 g „ „ 0,1586 g $Mg_2P_2O_7$,
0,2709 g „ „ 0,2403 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 35,0 %	36,52 %
Cl = 29,58 %	27,6 %
N = 5,83 %	6,73 %
P = 12,91 %	14,47 %
S = 13,33 %	12,19 %.

Zur weiteren Bestätigung der Existenz dieser Verbindung liess ich auch hier in wasserfreiem Benzol auf ein Molekül dieser Verbindung vier Moleküle Benzylamin einwirken und entfernte das salzsaure Benzylamin durch Absaugen. Die Benzollösung brachte ich zur geeigneten Konzentration und liess sie erkalten. Alsbald schieden sich zahlreiche lange Nadeln aus, die sich, nachdem sie aus

Alkohol umkrystallisiert und auf Thonplatten getrocknet waren, sowohl durch den Schmelzpunkt, als durch die Analyse als die tertiäre Verbindung, das Tribenzylamin-N-Phosphinsulfid, erwiesen.

Das Monobenzylamin-N-Sulfochlorphosphin ist beständiger als das Monobenzylamin-N-Oxychlorphosphin. Durch Kochen mit Wasser wird es ebenfalls vollständig zersetzt. In allen organischen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich.

Die Einwirkung von sechs Molekülen Benzylamin auf ein Molekül Phosphortrichlorid.

Die Einwirkung der freien Amine auf Phosphortrichlorid ist noch nicht hinreichend aufgeklärt; es scheinen sich hierbei recht komplizierte Verbindungen zu bilden. Die Einwirkung von freiem Anilin auf Phosphortrichlorid führte zu keinem einheitlichen Körper. Michaelis und Luxembourg[1] gelang es, durch Einwirkung von freiem Piperidin auf Phosphortrichlorid das erste N-Phosphin darzustellen als einen festen, gut krystallisierenden Körper.

Ich löste nun meinerseits Benzylamin in einem Erlenmeyer-Kolben in wasserfreiem Benzol auf und liess unter guter Kühlung und unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln behufs Abspaltung von Feuchtigkeit wie bei meinen früheren Versuchen, aus einem Tropftrichter frisch destilliertes Phosphortrichlorid im Verhältnis von einem Molekül Phosphortrichlorid zu sechs Molekülen Benzylamin zutropfen. Es trat eine sehr lebhafte und stürmische Reaktion bis zu Ende ein. Dann erhitzte ich im Ölbade am Rückflusskühler noch etwa eine halbe Stunde so stark, dass das Benzol im Sieden verblieb, entfernte das salzsaure Benzylamin durch schnelles Absaugen und beseitigte das überschüssige Benzol zum grössten Theil durch Destillation, die letzten Anteile durch Verdunsten im Exsikkator über

[1] Ber. 28, II, 2205.

H_2SO_4. Es blieb eine dicke, helle Flüssigkeit zurück, die trotz aller nur möglichen Versuche nicht zur Krystallisation zu bringen war. Dieselbe im Vakuum zu destillieren, war ebenfalls unmöglich. Sie erwies sich vollständig frei von Chlor, dagegen war sie P- und Nhaltig. Einen geringen Teil versuchte ich in gewöhnlichem Äther zu lösen, wobei ich eine milchige getrübte Flüssigkeit erhielt. Dies veranlasste mich, der Lösung noch einige Tropfen Wasser zuzusetzen und dann kräftig umzuschütteln. Sofort schieden sich mikroskopisch kleine Krystalle ab, die sich als sandartige Masse zu Boden setzten. Diese filtrierte ich ab, wusch kräftig mit Äther aus, brachte sie auf Thonplatten und dann in den Exsikkator. Der Körper erwies sich als phosphor- und stickstoffhaltig. Ich versetzte nun die ganze Menge der ölartigen Flüssigkeit mit Wasser, schüttelte hiermit kräftig um, entfernte durch Ausschütteln mit Äther harzige Verunreinigung und dampfte die wässerige Lösung ein, wobei ich schöne Krystalle erhielt, die ich durch nochmaliges Umkrystallisieren reinigte. Sie schmolzen bei 185 °—186 ° C., lösten sich nicht in Äther noch in Benzol, wohl aber in Wasser und Alkohol sehr leicht. Dieser Körper reduzierte sofort Quecksilberchloridlösung zu Quecksilberchlorür und erwies sich durch die Analyse als phosphorigsaures Benzylamin.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

0,281 g Substanz gaben 0,1092 g $Mg_2P_2O_7$
0,1726 g „ „ 14,6 ccm feuchten N
bei 758 mm Barom. und 17 °.

Berechnet:	Gefunden:
P = 10,47 %	10,85 %
N = 9,46 %	9,73 %.

Die Identität dieses Körpers mit phosphorigsaurem Benzylamin zeigte ich auch dadurch, dass ich ein Molekül phosphorige Säure in wasserfreiem Äther löste und zwei Moleküle Benzylamin zutropfen liess. Sofort entstand

unter lebhafter Reaktion ein weisser Niederschlag, der nach der Reinigung denselben Schmelzpunkt 185 °—186 ° C. hatte und ebenfalls Quecksilberchloridlösung sofort reduzierte. Diese Bildung von phosphorigsaurem Benzylamin bestätigt die Annahme, dass sich in der ölartigen Flüssigkeit, die sich durch Einwirkung von sechs Molekülen Benzylamin auf ein Molekül Phosphortrichlorid gebildet hatte, ursprünglich die Verbindung

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN—P \\ C_6H_5CH_2HN \end{matrix}$$

befindet. In derselben muss das Benzylamin wenig fest an den Phosphor gebunden sein, sodass durch Wasser sehr leicht eine Umsetzung nach folgender Gleichung erfolgt:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN—P \\ C_6H_5CH_2HN \end{matrix} + 3H_2O =$$

$$(C_6H_5CH_2NH_3)_2HPO_3 + C_6H_5CH_2NH_2.$$

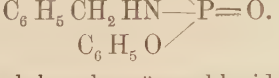
Eine Elementaranalyse der ölartigen Flüssigkeit hielt ich für zwecklos, weil sich bei der Zersetzung durch Wasser viel harzige Verunreinigungen gebildet hatten, so dass die Wahrscheinlichkeit nahe lag, dass bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzylamin ein Gemenge verschiedener Verbindungen entstanden war. Um nun weiter noch das Vorhandensein der Verbindung, $P(C_6H_5CH_2NH)_3$ nachzuweisen, untersuchte ich, ob sich vielleicht Jodmethyl an das erhaltene Produkt anlagern liess. Ich brachte Jodmethyl, möglichst im Verhältnis gleicher Moleküle, mit der ursprünglichen ölartigen Verbindung zusammen, wobei eine lebhafte Reaktion unter Erwärmung eintrat. Das überschüssige Jodmethyl entfernte ich durch längeres Auswaschen mit Äther, und zwar setzte ich dieses Auswaschen so lange fort, bis eine alkoholische Silbernitratlösung im Äther keinen Niederschlag mehr erzeugte. Dann behandelte ich das Reaktions-

produkt mit Wasser, worin sich der Hauptteil löste. Das wässerige Filtrat liess ich nun bei gelinder Wärme langsam abdampfen, wobei eine ölartige, dicke Flüssigkeit zurückblieb, die sehr viel Jod enthielt. Ich versuchte in der mannigfachsten Weise, eine Krystallisation zu erzielen, was mir jedoch nicht gelang. Dann suchte ich das Jod durch Chlor zu ersetzen, um so mit Platinchlorid ein reines Platin-Doppelsalz zu erhalten. Zu diesem Zwecke löste ich die ölartige, nunmehr jodhaltige, Verbindung wieder in Wasser und versetzte sie mit überschüssigem Chlorsilber, welches sich sofort in Jodsilber umsetzte. Ich schüttelte noch mehrmals um und filtrierte ab. Sämtliches Jod war durch Chlor substituiert, was ich dadurch nachwies, dass ich eine Probe des Filtrates mit Salpetersäure ansäuerte und dann mit Silbernitratlösung versetzte. Es entstand ein vollständig weisser Niederschlag, der sich klar in wässerigen Ammoniak auflöste. Das gesamte chlorhaltige Filtrat wurde nun bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade eingedampft, wobei nach dem Erkalten ein krystallinischer Rückstand hinterblieb, den ich durch Umkrystallisierung reinigte. Die verschiedenen Krystallfractionen zeigten stets einen verschiedenen Schmelzpunkt, so dass der Körper nicht einheitlich sein konnte, sondern ein Gemisch verschiedener krystallinischer Verbindungen vorlag. Ihr Löslichkeitsverhältnis in den einzelnen Lösungsmitteln (Wasser und Alkohol) war gleichmässig, sodass sie nicht getrennt werden konnten. Ich löste einen kleinen Teil in Wasser und setzte Quecksilberchloridlösung zu. Sofort schied sich Quecksilberchlorür ab, das auf Zusatz von Ammoniak in das schwarze Dimercuroammoniumchlorid überging. Einen zweiten Teil löste ich in wenig Wasser und setzte eine 10 % Platinchloridlösung im Überschuss zu. Alsbald schieden sich zahlreiche glänzende, goldgelbe Blättchen ab, die ich, nachdem ich sie genügend ausgewaschen hatte, auf Thonplatten trocknete. Diese Ver-

bindung war frei von Phosphor und erwies sich durch den Schmelzpunkt als die schon bekannte Doppelverbindung von Benzylamin-Platinchlorid. Auf Grund dieser Versuche glaube ich, zu der Annahme berechtigt zu sein, dass sich bei Einwirkung von einem Molekül Phosphortrichlorid auf sechs Moleküle Benzylamin neben verschiedenen anderen Verbindungen in der That das Tribenzylamin-N-Phosphin bildet. Das Benzylamin scheint in dieser Verbindung jedoch sehr locker an den Phosphor gebunden zu sein, da sich diese Verbindung einerseits mit Wasser in phosphorigsaures Benzylamin umsetzt, andererseits das durch Anlagerung von Jodmethyl entstandene Additionsprodukt sich mit Chlorsilber in phosphorigsaures Benzylamin und salzsaures Benzylamin spaltet.

Über ein Tetrabenzylphosphoniumchlorid werde ich weiter unten berichten.

Dibenzylamin-N-Phosphinsäurephenylester.



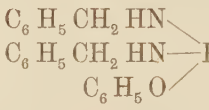
Das Monophenylphosphorsäurechlorid, welches zur Gewinnung dieser Verbindung nöthig war, stellte ich mir nach den Angaben von Jacobsen[1] dar.

Auf ein Molekül dieser Verbindung, in wasserfreiem Phenol gelöst, liess ich nun vier Moleküle Benzylamin in derselben Weise wie bei meinen früheren Versuchen einwirken. Auch hier war die Reaktion wieder sehr lebhaft; ich beendete dieselbe durch einstündiges Erhitzen am Rückflusskühler, während dessen die Innentemperatur 75 ° C. betrug. Das gebildete salzsaure Benzylamin entfernte ich mittels der Saugpumpe und dampfte durch Abdestil-

[1] Ber. 8, 1521.

lieren die Benzollösung fast vollständig ein. Alsbald schieden sich lange weisse Nadeln aus, deren Anzahl immer grösser wurde, bis zuletzt ein vollständiger Krystallbrei hinterblieb. Die Krystallmasse war nach dem Absaugen fast weiss und nur von einer geringen Menge Verunreinigung begleitet. Ich löste sie in Äther und liess denselben in einer runden Krystallisierschale bis auf ein geringes Volumen verdunsten. An den Wandungen schieden sich reichlich schneeweisse lange Nadeln ab, die ich auf Thonplatten trocknete, und die sich hinsichtlich ihres Aussehens wie ihres Schmelzpunktes als vollständig rein erwiesen.

Die Elementaranalyse bestätigte die Formel:



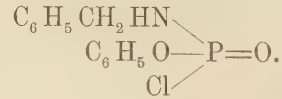
Ich erhielt folgende Daten:

0,2054 g Substanz gaben 0,07 g $Mg_2P_2O_7$,
0,1389 g „ „ 9,8 ccm feuchten N
bei 766 mm Barom. und 17 °.

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,0 %	9,49 %
N = 8,0 %.	8,20 %.

Die Ausbeute dieses Körpers ist fast quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt bei 113 °—114 ° C. Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Von Wasser wird er, selbst beim Kochen, nicht zersetzt, auch nicht durch kalte Natronlauge oder Salzsäure.

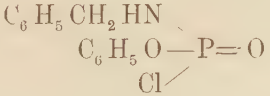
Monobenzlyamin-N-Chlorphosphinsäurephenylester.



Zur Darstellung dieser Verbindung liess ich auf ein Molekül Monophenylphosphorsäurechlorid, in wasserfreiem Äther gelöst, zwei Moleküle Benzylamin einwirken und hielt durch einstündiges Erhitzen am Rückflusskühler den Äther in lebhaftem Sieden, wodurch ich die Reaktion beendete. Das salzsaure Benzylamin wurde wieder durch Absaugen entfernt, und die ätherische Lösung im Exsikkator durch Evakuierung verdunstet. Es blieb ein gelbliches, ölartiges Liquidum zurück, und ausserdem hatten sich an den Wandungen der Krystallisierschale feine Nadeln abgeschieden. Diese entfernte ich mit einem Hornspatel möglichst und krystallisierte sie aus Benzol um. Sie erwiesen sich hinsichtlich ihres Schmelzpunktes und ihrer sonstigen Eigenschaften als Dibenzylamin-N-Phosphinsäurephenylester, der sich auch hier nebenher gebildet hatte, gerade so, wie bei der Darstellung von Monobenzylamin-N-Oxychlorphosphin sich nebenher die tertiäre Verbindung des Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd in geringer Menge bildete.

Die ölige Flüssigkeit liess sich weder zur Krystallisation bringen noch im Vakuum destillieren.

Auch hier gab die Elementaranalyse einigermassen richtige Resultate, die der Verbindung



entsprechen.

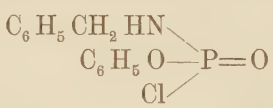
Die Daten waren folgende:

0,1015 g Substanz gaben 0,2101 g CO_2,
0,2605 g „ „ 0,0984 g $Mg_2P_2O_7$,
0,295 g „ „ 13,7 ccm feuchten N bei 763 mm Barom. und 14°,
0,2032 g Substanz gaben 0,0901 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,51 %	56,45 %
P = 11,03 %	10,51 %
N = 5,0 %	5,5 %
Cl = 12,60 %.	10,96 %.

Um die Existenz dieser Verbindung sicher nachzuweisen, liess ich auf ein Molekül derselben, in wasserfreiem Benzol gelöst, zwei Moleküle Benzylamin einwirken. Das Chloratom wurde durch einen Benzylaminrest ersetzt, und so hinterliess die vom salzsauren Benzylamin getrennte Benzollösung beim Eindampfen eine aus langen Nadeln bestehende Krystallmasse, die sich, nachdem sie gereinigt und getrocknet war, als Dibenzylamin-N-Phosphinsäurephenylester erwies.

Dadurch ist also auch hier der Beweis wirklich erbracht, dass bei der Einwirkung von zwei Molekülen Benzylamin auf ein Molekül Monophenylphosphorsäurechlorid eine Verbindung entsteht, welche der Formel



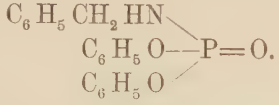
entspricht.

Der Monobenzylamin-N-Chlorphosphinsäurephenylester ist eine ölartige Flüssigkeit, welche sich in Äther, Benzol etc. löst. Von Wasser wird er schon in der Kälte zersetzt. Wie ich schon zeigte, lässt sich bei weiterer Einwirkung von Benzylamin das Chloratom noch durch einen Benzylaminrest substituieren, so dass Dibenzylamin-N-Phosphinsäurephenylester im krystallisierten Zustande entsteht.

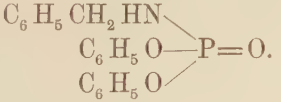
Da sich nun hieraus unter Abspaltung von Phenol bei weiterer Einwirkung von Benzylamin das Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd darstellen lässt, so kann man auch den Monobenzylamin-N-Chlorphosphinsäurephenylester direkt in Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd dadurch überführen, dass man vier Moleküle Benzylamin auf ein Molekül

Monobenzylamin - N - Chlorphosphinsäurephenylester einwirken lässt. Somit kann man also die Existenz des Monobenzylamin-N-Chlorphosphinsäurephenylester in zweifacher Art beweisen.

Monobenzylamin - N - Phosphinsäurediphenylester.



Nach den Angaben von Jacobsen[1] stellte ich mir das Diphenylphosphorsäurechlorid dar und liess nun in einer Lösung von wasserfreiem Benzol auf ein Molekül dieser Verbindung zwei Moleküle freies Benzylamin einwirken. Die Reaktion war nicht so lebhaft, wie bei meinen früheren Operationen und wurde durch zweistündiges Erhitzen am Rückflusskühler beendet. Die Benzollösung hinterliess beim Eindampfen fast weisse, seidenglänzende Nadeln, die bezüglich ihrer Menge einer fast quantitativen Ausbeute entsprachen. Ich krystallisierte sie nochmals aus Benzol um und brachte sie auf Thonplatten in den Exsikkator. Das Ergebnis der Analyse entsprach der Formel



Die Daten waren folgende:

0,2840 g Substanz gaben 0,0956 g $Mg_2P_2O_7$,
0,1074 g „ „ 4,2 ccm feuchten N
bei 746 mm Barom. und 16°.

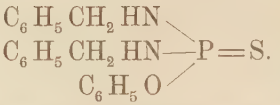
Berechnet:	Gefunden:
P = 9,14 %	9,4 %
N = 4,12 %.	4,4 %.

[1] Ber. 8, 1522.

Der Schmelzpunkt liegt bei 104°—105° C. Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich, schmilzt in kochendem Wasser, ohne sich jedoch zu zersetzen. Von Natronlauge wird er bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber beim Erhitzen.

Benzylamin führt ihn bei längerem Erhitzen über in das Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd.

Dibenzylamin-N-Sulfophosphinsäure-phenylester.



Der Dibenzylamin-N-Sulfophosphinsäurephenylester entsteht durch Einwirkung von Benzylamin auf Phenoxylphosphorsulfochlorid. Bevor ich zur näheren Ausführung dieses Prozesses übergehe, möchte ich zunächst eine von mir gefundene neue Darstellungsweise des Phenoxylphosphorsulfochlorides angeben. Anschütz und Emmery versuchten vergeblich, das Phenoxylphosphorsulfochlorid darzustellen, und zwar liessen sie auf Phenol, das bis auf 170° C. erhitzt ward, Phosphorsulfochlorid entweder im Verhältnis gleicher Moleküle, oder im Verhältnis von 1½ Molekül Phosphorsulfochlorid zu einem Molekül Phenol einwirken. Sie erhielten nicht die geringste Spur der gesuchten Verbindung, sondern gelangten stets nur zu dem neutralen Ester $S=P(C_6H_5O)_3$.[1]

Dieses negative Resultut veranlasste mich, den Versuch in etwas anderer Art nochmals aufzunehmen, wobei ich zu einer ziemlich guten Ausbeute der gewünschten Verbindung gelangte. Ich trug das vorher im Exsikkator gut getrocknete Phenol in kleinen Portionen in Phosphorsulfochlorid im Verhältniss von 1 Mol. Gew. : 1½ Mol. Gew. ein, wobei sich das Phenol in der Kälte ohne weitere

[1] Ann. 253, 117.

Reaktion in Phosphorsulfochlorid auflöste, und erhitzte den Kolben am Rückflusskühler so stark, dass der Kolbeninhalt in lebhaftem Sieden verblieb. Alsbald trat Reaktion ein, und es entwich lebhaft Salzsäuregas. Das Erhitzen setzte ich solange fort, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entwich, was ungefähr sechs Stunden dauerte. Dann destillierte ich den Kolbeninhalt bei gewöhnlichem Luftdruck bis 200 ° C. ab. Der Rückstand wurde nun im Vakuum destilliert, und zwar fing ich bei einem Drucke von 19 mm das Destillat von 120 °—160 ° auf. Bei 135 ° C. blieb das Thermometer längere Zeit konstant; das bei dieser Temperatur übergehende Destillat fraktionierte ich noch mehrmals im Vakuum und gelangte dann zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich durch ihren konstanten Siedepunkt, 132 ° C. unter 16 mm Druck, als einheitlich und durch die Analyse als Monophenylsulfophosphorsäurechlorid erwies.

Die Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

0,3249 g Substanz gaben 0,4134 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 31,28 %.	31,3 %.

Diese Verbindung wurde zuerst von Authenrieth[1] unter Anwendung von Alkali dargestellt. Er liess drei Moleküle Phenol auf zwei Moleküle Phosphorsulfochlorid einwirken und zwar in der Weise, dass das Phenol in überschüssiger 10 % Natronlauge gelöst wurde. Diese Lösung wurde gut gekühlt und dann wurde das Phosphorsulfochlorid auf einmal dieser gekühlten Lösung zugesetzt und nun längere Zeit geschüttelt unter bisweiliger Kühlung, so dass die Temperatur 50 ° C. nicht überstieg. Hierbei schied sich langsam eine dicke Flüssigkeit ab, welche durch Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde. Der Äther wurde getrocknet und dann abdestilliert und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit im Vakuum

[1]) Ber. 31, 1100.

destilliert. Auch hier ging bei 16 mm Druck und 132 ° das Phenoxylphosphorsulfochlorid über. Diese Darstellungsmethode nach Authenrieth ist meiner Darstellungsmethode insofern vorzuziehen, als die Ausbeute etwa die doppelte ist.

Zur Darstellung des Dibenzylamin-N-Sulfophosphinsäurephenylester löste ich nun in einem runden Kölbchen ein Molekül Phenoxylphosphorsulfochlorid in wasserfreiem Benzol auf und liess nun in derselben Weise wie bei allen früheren Operationen vier Moleküle Benzylamin langsam zutropfen. Die Reaktion, welche ziemlich lebhaft wurde, beendete ich auch hier durch einstündiges Erhitzen am Rückflusskühler. Das salzsaure Benzylamin wurde vermittelst der Saugpumpe entfernt und die Benzollösung fast vollständig eingedampft. Beim Erkalten erhielt ich einen Krystallbrei, der aus weissen Nadeln bestand, und den ich aus Benzol umkrystallisierte, wodurch ich die reine Verbindung in schneeweissen Krystallen gewann.

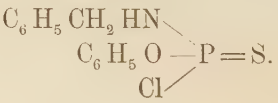
Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

0,23 g Substanz gaben 0,0726 g $Mg_2P_2O_7$,
0,1862 g „ „ 0,1128 $BaSO_4$,
0,1708 g „ „ 11,5 ccm feuchten N bei 762 mm und 15 °.

Berechnet:	Gefunden:
P = 8,42 %	8,78 %
S = 8,69 %	8,37 %
N = 7,60 %.	7,9 %.

Der Körper schmilzt bei 73 ° C. und ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Von Wasser wird er nicht zersetzt, auch nicht von kalter Natronlauge noch Salzsäure.

Monobenzylamin-N-Phenoxylsulfochlorphosphin.



Ich liess auf ein Molekül Phenoxylphosphorsulfochlorid, in wasserfreiem Äther gelöst, zwei Moleküle freies Benzylamin einwirken und beendete durch einstündiges schwaches Erhitzen am Rückflusskühler die Reaktion. Das salzsaure Benzylamin entfernte ich durch Filtration und brachte die klare ätherische Lösung in einer Krystallisierschale im Exsikkator durch mehrstündige Evakuierung zur Verdunstung. Es hinterblieb ein dickes, gelbliches Öl, und an den Wandungen hatten sich feine Nadeln abgesetzt. Diese Nadeln erwiesen sich als die oben beschriebene Verbindung Dibenzylamin-N-Sulfophosphinsäurephenylester. Die ölige Flüssigkeit liess sich, wie alle bisherigen ölartigen Verbindungen, weder krystallisieren, noch im Vakuum destillieren und gab durch die Elementaranalyse einigermassen befriedigende Resultate, welche die Verbindung als Monobenzylamin-N-Phenoxylsulfochlorphosphin bestätigen.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

0,2307 g Substanz gaben 0,0942 g AgCl,
0,198 g „ „ 0,3898 g CO_2,
0,253 g „ „ 12,5 ccm feuchten N bei 757 mm und 17 °.

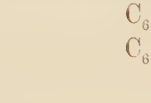
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,8 %	10,10 %
N = 4,71 %	5,69 %
C = 52,52 %.	53,69 %.

Den sicheren Nachweis dieser Verbindung erbrachte ich auch hier wieder durch die Überführung derselben in die krystallinische Verbindung Dibenzylamin-N-Sulfophosphinsäurephenylester.

Ich liess nämlich auf ein Molekül derselben, in wasserfreiem Benzol gelöst, ungefähr zwei Moleküle Benzylamin einwirken, so dass ein geringer Überschuss von Monobenzylamin-N-Phenoxylsulfochlorphosphin verblieb. Die Reaktion beendete ich durch zweistündiges Erhitzen am Rückflusskühler, während dessen das Benzol in schwachem

Sieden verblieb. Durch die Saugpumpe entfernte ich das gebildete salzsaure Benzylamin und brachte die Benzollösung auf ein kleines Volumen. Beim Erkalten derselben schieden sich zahlreiche lange Nadeln aus, die ich nochmals umkrystallisierte, und die sich dann durch den Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften als Dibenzyl-N-Sulfophosphinsäurephenylester erwiesen. Durch die Überführung in diese Verbindung habe ich also auch hier bewiesen, dass sich bei der Einwirkung von zwei Molekülen Benzylamin auf ein Molekül Phenoxylphosphorsulfochlorid in der That das Monobenzylamin-N-Phenoxylsulfochlorphosphin bildet. Dieses ist eine ölartige Flüssigkeit, die schon durch Behandlung mit Wasser sich zersetzt. In organischen Lösungsmitteln ist es löslich. Durch Einwirkung von vier Molekülen in Benzylamin geht das Chlorid in die tertiäre Verbindung des Tribenzylamin-N-Phosphinsulfid über.

Dibenzylamin-N-Äthoxylphosphin.



Nach den Angaben von Mentschutkin[1] stellte ich mir Äthoxylphosphorchlorür dar und liess auf ein Molekül dieser Verbindung, in wasserfreiem Benzol gelöst, vier Moleküle Benzylamin einwirken und zwar in derselben Weise, wie bei meinen anderen Versuchen. Es entstand eine lebhafte Reaktion, die durch zweistündiges Erhitzen am Rückflusskühler beendet wurde. Nach dem Abdestillieren der filtrierten Benzollösung hinterblieb eine dicke, syrupartige, gelbliche Flüssigkeit, die sich wie die analoge Piperidinverbindung im Vakuum destillieren liess. Bei 15 mm Druck ging bei einer Temperatur von

[1] Ann. 139, 343.

168 °—170 ° C. eine wasserhelle Flüssigkeit reichlich über, die sich nach der Analyse als

$$C_6H_5CH_2HN$$
$$C_6H_5CH_2HN—P$$
$$C_2H_5O$$

erwies.

0,1312 g Substanz gaben 0,3194 g CO_2,
0,172 g „ „ 14,4 ccm feuchten N
bei 759 mm Druck und 16 °.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,66 %	66,38 %
N = 9,72 %.	9,7 %.

Diese Verbindung hat einen starken, nicht angenehmen Geruch und löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Äther, Ligroin etc.

Tetrabenzylamin-N-Phosphoniumchlorid.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN \end{matrix} \Big\rangle P—Cl.$$

Bei dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzylamin wandte ich stets salzsaures Benzylamin an, weil die Einwirkung von freiem Benzylamin eine zu stürmische war. Ich liess zunächst fünf Moleküle salzsaures Benzylamin auf ein Molekül gepulvertes Phosphorpentachlorid in der Weise einwirken, dass ich beide Substanzen in einen Mörser eben mischte und dann in ein kleines ganz trocknes, rundes Kölbchen brachte, welches ich mit einem kleinen Steigrohre versah, das oben mit einem Chlorcalciumrohre versehen war. Dann erhitzte ich das Kölbchen im Ölbade, wobei eine lebhafte Entwickelung von Salzsäuredämpfen eintrat und die Masse zuerst zusammenbackte, dann bei 205° C. innerer Temperatur vollständig schmolz. Die Schmelze erhielt ich

noch solange flüssig, bis keine Entwicklung von Salzsäuredämpfen mehr stattfand, wodurch ich die Reaktion als beendet betrachtete. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einer gelblich roten, krystallinischen Masse, die mit Benzol zunächst aufgeweicht wurde. Dann wurde das Kölbchen am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde erhitzt, wodurch vom Benzol fast sämtliche harzartige Substanzen aufgenommen wurden. Es setzten sich fast weisse Krystalle in grosser Menge ab, welche, abfiltriert und in Alkohol gelöst wurden. Die Lösung wurde mit etwas fein gepulverter Tierkohle auf dem Wasserbade in einer runden Krystallisierschale längere Zeit unter häufigem Umrühren erhitzt, filtriert und das Filtrat zunächst vollständig eingedampft, wobei eine fast weisse Krystallmasse zurückblieb. Diese wurde nun mit auf 30° erhitztem Wasser so lange ausgewaschen, bis eine Probe des mit HNO_3 angesäuerten Filtrates mit Silbernitrat nicht mehr reagierte. Dieses wässerige Filtrat hinterliess beim Eindampfen nur salzsaures Benzylamin, das nicht mit in Reaktion getreten war. Der so vom salzsauren Benzylamin befreite Krystallrückstand wurde wieder in Alkohol gelöst und stark eingedampft. Beim Erkalten schieden sich schöne weisse Blättchen aus, welche sich bei der Analyse als Tetrabenzylamin-N-Phosphoniumchlorid ergaben.

0,1051 g Substanz gaben 0,2654 g CO_2,
0,1051 g „ „ 0,065 g H_2O,
0,2183 g „ „ 0,0519 g $M_2P_2O_7$,
0,2183 g „ „ 0,0625 g AgCl,
0,1228 g Substanz gaben 12,6 ccm feuchten N bei 756 mm Druck und 19°.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,60 %	68,88 %
H = 6,50 %	6,60 %
P = 6,32 %	6,64 %
Cl = 7,24 %	7,05 %
N = 11,43 %.	11,72 %.

Es hatte also bei der Einwirkung von salzsaurem Benzylamin auf Phosphorpentachlorid eine recht interessante Reaktion stattgefunden, welche zeigt, dass ein Chloratom im Phosphorpentachlorid sich anders zum Phosphor verhalten muss, als die vier anderen.

Ich stellte nun in derselben Weise Versuche mit vier, drei, zwei und einem Molekulargewicht salzsaurem Benzylamin im Verhältnis zu einem Molekulargewicht Phosphorpentochlorid an und gelangte immer zu derselben Verbindung. Die beste Ausbeute erhielt ich bei Einwirkung von drei Molekülen salzsaurem Benzylamin auf ein Molekül Phosphorpentachlorid, und zwar musste ich stets sehr kleine Mengen in Arbeit nehmen. So gewann ich bis zu 30 % Ausbeute des angewandten salzsauren Benzylamin. Bei allen diesen Reaktionen blieb ein grosser Teil des letzteren unverändert. Wendet man auf 1 Molekulargewicht salzsauren Benzylamins 2 Molekulargewichte Phosphorpentachlorid an, so wird freilich fast alles salzsaure Salz verbraucht, es entstehen aber nur harzige Produkte.

Das Tetrabenzylamin-N-phosphoniumchlorid löst sich von allen angewandten organischen Lösungsmitteln nur in Alkohol, auch ist es in heissem Wasser löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten flockig ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 208 ° C. Bei der Behandlung mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge, oder bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd findet eine andere Umsetzung statt, wie sie zu erwarten war. Um das Chloratom dieser Verbindung durch eine Hydroxylgruppe zu substituieren, behandelte ich dieselbe mit alkoholischer Kalilauge, die ich der alkoholischen Lösung der Phosphonium-Verbindung zusetzte. Dann erhitzte ich am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde, wobei sich das gebildete Chlorkalium sandartig absetzte. Ich filtrierte und dampfte das Filtrat ein, worauf Krystalle zurückblieben. Diese wurden umkrystallisiert und auf Thonplatten getrocknet. Der Schmelzpunkt dieser Krystall-

nadeln lag bei 98 °—100 ° C. Sie lösten sich leicht in Äther, was schon die Entstehung eines Phosphonium-Hydroxydes nicht annehmen liess. Wäre nun letzteres gebildet, so hätte die Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure wieder in das ursprüngliche Chlorid übergehen müssen.

Dies war jedoch durchaus nicht der Fall, die Verbindung blieb vielmehr ganz unverändert. Die Bestimmung des Stickstoff- und des Phosphorgehaltes führte zu der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN—P=O \\ C_6H_5CH_2HN \end{matrix}$$

dem Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd, welches ich bei meinen früheren Versuchen schon beschrieben und in anderer Weise dargestellt habe. Da der Schmelzpunkt 98 °—100 ° C. auch ganz genau derselbe war, so unterlag es keinem Zweifel mehr, dass durch die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge diese Phosphoniumverbindung in Tribenzylamin-N-Phosphinoxyd übergegangen war. Der Prozess verläuft wie folgt:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN \end{matrix} P.Cl + KOH =$$

$$KCl + \begin{matrix} C_6H_5CH_2HN \\ C_6H_5CH_2HN—P:O \\ C_6H_5CH_2HN \end{matrix} + C_6H_5CH_2NH_2.$$

Ich stellte dieselben Versuche nun wieder mit alkoholischer Kalilauge an, ohne zu erwärmen und ebenso mit feuchtem Silberoxyd, ohne zu erhitzen, und gelangte stets zu derselben Verbindung. Michaelis und Kuhlmann[1] stellten in ähnlicher Weise das Tolyltrianilphosphoniumchlorid dar. Dasselbe verhält sich in mancher Beziehung

[1] Ber. 28, 2213.

wie die von mir dargestellte Phosphoniumverbindung, z. B. giebt sie mit Platinchlorid ein Doppelsalz, löst sich auch nur in Alkohol. Andererseits lässt sich jedoch hier leicht das Chloratom vermittelst alkoholischer Kalilauge durch die Hydroxylgruppe substituieren, so dass ein Hydroxyd entsteht, was bei meiner Phosphoniumverbindung nicht möglich ist.

Tetrabenzylamin-N-Phosphonium-Platinchlorid.

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2HN)_4P\\(C_6H_5CH_2HN)_4P\end{matrix}\right\rangle PtCl_6.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung liess ich in eine alkoholische Lösung Tetrabenzylamin - N - Phosphoniumchlorid eine 10 % Platinchloridlösung im Überschuss langsam einfliessen. Alsbald schieden sich lange rötliche Nadeln ab. Diese wusch ich, da sie in Wasser nicht löslich waren, so lange mit Wasser aus, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag mehr gab, und so alles überschüssige Platinchlorid entfernt wurde. Dann brachte ich die Krystalle auf Thonplatten und liess sie im Exsikkator vollständig trocknen. Der Platin- sowohl wie der Stickstoffgehalt entsprechen nachstehender Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2HN)_4P\\(C_6H_5CH_2HN)_4P\end{matrix}\right\rangle PtCl_6.$$

0,1860 g Substanz gaben 0,0282 g Pt,
0,1248 g „ „ 9,7 ccm feuchten N bei 758 mm Barom. und 22°.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 14,79 %	15,20 %
N = 8,50 %.	8,72 %.

Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, doch nicht in Wasser.

Der Schmelzpunkt liegt bei 200° C.

Über die Einwirkung von salzsaurem Benzylamin auf Phosphorsulfochlorid und Phosphoroxychlorid.

Wie bereits erwähnt, führte die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf freies Anilin und Toluidin zu tertiären und sekundären N-Oxychlorphosphinen, während die primäre Verbindung nur durch Einwirkung der salzsauren Amine auf Phosphoroxychlorid resp. Phosphorsulfochlorid erhalten wird. Da bei meinen Versuchen nun schon die Einwirkung von freiem Benzylamin zu der primären Verbindung geführt hatte, so erschien es mir interessant, auch die Einwirkung von salzsaurem Benzylamin auf Phosphoroxychlorid resp. Phosphorsulfochlorid zu studieren.

Zu diesem Zweck brachte ich ein Molekulargewicht salzsaures Benzylamin in einen kleinen, gut trocknen Rundkolben und versah denselben mit einem trocknen langen Steigrohr, welches seinerseits oben mit einem Chlorcalciumrohre versehen war, um die Feuchtigkeit abzuhalten. Alsdann liess ich von oben durch das Steigrohr ein Molekulargewicht Phosphorsulfochlorid zufliessen. Es trat gar keine Reaktion ein. Zum Nachspülen des Phosphorsulfochlorid liess ich dann von oben her noch wasserfreies Xylol nachfliessen und erhitzte im Ölbade bis zum lebhaften Sieden des Xylols. Zunächst trat auch so keine Reaktion ein. Nach mehrstündigem Erhitzen färbte sich der Kolbeninhalt jedoch braun, bei noch längerem Erhitzen immer dunkeler, und zuletzt erhielt ich nach etwa 24stündigem Erhitzen eine vollständig zusammenbackende, harzige, verkohlte Masse, aus der ich in keiner Weise einen löslichen Körper gewinnen konnte. Das Xylol filtrierte ich von der am Boden sitzenden harzigen Masse ab und destillierte es für sich. Es hinterliess ebenfalls nur ein harziges, unreines Öl, welches sich bei weiterer Erhitzung zersetzte. Ich brachte nun ohne Zusatz von Xylol gleiche Moleküle Phosphorsulfochlorid

und salzsaures Benzylamin in einen Rundkolben, wie vorhin angegeben, zusammen und erhitzte im Ölbade so stark, dass das Phosphorsulfochlorid in lebhaftes Sieden kam und darin verblieb. Zunächst trat auch hier keine Reaktion ein. Erst bei längerer Einwirkung gelangte ich zu demselben Resultate wie mit Xylolzusatz, nämlich zu einer vollständigen harzigen Verkohlung des Benzylamins. Da ich mit diesen Versuchen zu keinem Resultate gelangte, so brachte ich gleiche Moleküle Phosphorsulfochlorid und salzsaures Benzylamin in ein trocknes Reagenzglas und erhitzte dies ohne Steigrohr direkt über kleiner Flamme. Der grösste Teil des Phosphorsulfochlorid verflüchtigte sich hierbei, ohne dass dadurch das salzsaure Benzylamin angegriffen worden wäre. Als sich die Hauptmenge des Phosphorsulfochlorid verflüchtigt hatte und nur noch ein ganz geringer Teil desselben vorhanden war, trat plötzlich eine Reaktion in der Weise ein, dass der Rohrinhalt zu einer gelben Masse zusammenschmolz. Derselbe erstarrte beim Erkalten und wurde mit wasserfreiem Äther mehrmals ausgezogen. Der Rückstand, welcher hierbei nicht in Lösung ging, bestand fast nur aus unverändert gebliebenem salzsauren Benzylamin. Die ätherische Lösung unterwarf ich zur Beseitigung des Äthers der Destillation. Hierbei blieb ein dickes Öl zurück, welches sich mit Wasserdämpfen destillieren liess und so von seinen verunreinigenden Nebenprodukten befreit wurde. Es ging ein wasserhelles Öl über, welches durch Extrahierung mit Äther dem Wasser entzogen wurde. Dieser Ätherauszug wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther alsdann in einer offenen Krystallisierschale zur Verdunstung gebracht.

Hierbei schieden sich an den Wandungen der Krystallisierschale Öltröpfchen ab, die alsbald zu rhombischen Blättchen erstarrten. Dieselben wurden auf Thonplatten im Exsikkator getrocknet. Der Körper erwies sich bei qualitativer Analyse als f r e i von

Phosphor und Stickstoff. Der Schmelzpunkt lag bei 49° C. Sowohl durch diesen Schmelzpunkt als auch durch die Elementaranalyse erwies er sich als der schon bekannten Thiobenzyläther-

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\right\} S$$

In derselben Weise wie Phosphorsulfochlorid reagiert auch Phosphoroxydchlorid mit salzsaurem Benzylamin, nur etwas energischer. Auch hier gelangte ich in derselben Weise zu dem schon bekannten Benzyläther.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.